

1 / 1 WPAT - ©Derwent - image

AN - 1995-123446 [16]
 XA - C1995-056370
 XP - N1995-097526
 TI - Electrolytic cell used, e.g. for mfr. of iron (II) complexes - comprises electrolyte, partial electrodes of different potential, and antipolar counter electrode
 DC - E12 J03 X25
 PA - (VEFO-) VER FOERDERUNG FORSCHUNG & ENT
 IN - BECHTOLD T; BOBLETER O; BURTSCHER E
 NP - 7
 NC - 20
 PN - **WO9507374** A1 19950316 DW1995-16 C25B-015/00 Ger 43p *
 AP: 1994WO-AT00125 19940907
 DSNW: BR JP US
 DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

EP-717791 A1 19960626 DW1996-30 C25B-015/00 Ger
 FD: Based on WO9507374
 AP: 1994EP-0925304 19940907; 1994WO-AT00125 19940907
 DSR: AT CH DE ES FR GB IT SE

DE9421676 U1 19960822 DW1996-39 C25B-011/00
 AP: 1994DE-U021676 19940907; 1994WO-AT00125 19940907

AT9301814 A 19970215 DW1997-13 C25B-011/02
 AP: 1993AT-0001814 19930908

AT-402946 B 19970815 DW1997-38 C25B-011/02
 FD: Previous Publ. AT9301814
 AP: 1993AT-0001814 19930908

EP-717791 B1 19980429 DW1998-21 C25B-015/00 Ger 22p
 FD: Based on WO9507374
 AP: 1994EP-0925304 19940907; 1994WO-AT00125 19940907
 DSR: AT CH DE ES FR GB IT LI SE

DE59405860 G 19980604 DW1998-28 C25B-015/00
 FD: Based on EP-717791; Based on WO9507374
 AP: 1994DE-5005860 19940907; 1994EP-0925304 19940907; 1994WO-AT00125 19940907

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PR - 1993AT-0001814 19930908

CT - JP04247892; US3600286; US4619749
I.Jnl.Ref

IC - C25B-011/00 C25B-015/00 C07B-063/04 C07C-213/10 C07C-217/06 C09B-067/30 C25B-003/02 C25B-003/04 C25B-009/00 C25B-011/02 C09B-007/02

AB - WO9507374 A
The electrolytic cell comprises an electrolyte, two or more partial electrodes and at least one antipolar counter electrode. The individual partial electrodes (T1, T2, T3) are of different potential.
USE - The cell can be used to mfr. Fe²⁺ complexes; for the indirect electrochemical reduction of dispersed or dissolved dyes or paints; for depositing materials, esp. heavy metals from aq. solns; for electrochemically decolouring effluents; and for carrying out reduction and/or oxidn. reactions, in which the reaction partners remain in the dissolved system (claimed).
ADVANTAGE - The electrodes have greater effective surface area.
(Dwg.3/13)

MC - CPI: E05-L02A J03-B02
EPI: X25-R01A

UP - 1995-16

UE - 1996-30; 1996-39; 1997-38; 1998-21; 1998-28

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|--|--|--|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C25B 15/00, 9/00 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/07374 |
| | | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. März 1995 (16.03.95) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT94/00125 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. September 1994 (07.09.94) (30) Prioritätsdaten: A 1814/93 8. September 1993 (08.09.93) AT (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): VEREIN ZUR FÖRDERUNG DER FORSCHUNG UND EN- TWICKLUNG IN DER TEXTILWIRTSCHAFT [AT/AT]; Wichnergasse 9, A-6800 Feldkirch (AT). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECHTOLD, Thomas [AT/AT]; Angelika Kauffmannstrasse 4, A-6850 Dornbirn (AT); BURTSCHER, Eduard [AT/AT]; Stuttgarterstrasse 15, A-6700 Bludenz (AT); BOBLETER, Ortwin [AT/AT]; Achselkopfweg 10, A-6020 Innsbruck (AT). (74) Anwälte: TORGGLER, Paul usw.; Wilhelm-Greilstrasse 16, A-6020 Innsbruck (AT). | | (81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. | |
| (54) Title: ELECTROLYTIC CELL WITH MULTIPLE PARTIAL ELECTRODES AND AT LEAST ONE ANTIPOLAR COUNTER- ELECTRODE | | | |
| (54) Bezeichnung: ELEKTROLYSEZELLE MIT TEILELEKTRODEN UND ZUMINDEST EINER GEGENPOLIGEN GEGENELEK- TRODE | | | |
| | | | |
| (57) Abstract | | | |
| <p>The invention pertains to an electrolytic cell with an electrolyte, two or more partial electrodes and at least one counter-electrode that is antipolar thereto. A different potential is applied across each of the individual partial electrodes (T₁, T₂, T₃) - relative to the counter-electrode (15).</p> | | | |
| (57) Zusammenfassung | | | |
| <p>Elektrolysezelle mit einem Elektrolyten, mit zwei oder mehreren Teilelektroden und zumindest einer dazu gegenpoligen Gegenelektrode. Die einzelnen Teilelektroden (T₁, T₂, T₃) liegen - jeweils bezüglich der Gegenelektrode (15) - auf unterschiedlichem Potential.</p> | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | IE | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

ELEKTROLYSEZELLE MIT TEILELEKTRODEN UND ZUMINDEST EINER GEGENPOLIGEN GEGENELEKTRODE

Die Erfindung betrifft eine Elektrolysezelle mit einem Elektrolyten, mit zwei oder mehreren Teilelektroden und
5 zumindest einer dazugegenpoligen Gegenelektrode.

Eine Elektrolysezelle kann als chemischer Reaktor bezeichnet werden, in dem unter Zufuhr von elektrischer Energie an den Elektrodenoberflächen energieverbrauchende chemische Reaktionen stattfinden.
10

Mit dem Stromfluß durch die Zelle werden die Ladungsträger zu den Elektrodenoberflächen transportiert, wo nach ihrem Durchtritt durch die Doppelschicht mit den
15 Elektrodenreaktionen der eigentliche chemische Umsatz abläuft. Die nach der Gesamtreaktion ("Zellreaktion") umgesetzte Stoffmenge ergibt sich nach dem Gesetz von Faraday und ist damit direkt von Elektrolysedauer und Strom abhängig. Die Stromdichte ist damit ebenfalls ein
20 Maß für die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion.

Die maximale Strombelastung einer Zelle wird durch die Geschwindigkeit der Wanderung der Ionen im elektrischen
25 Feld und die Diffusion der Ionen in der Diffusionsschicht an der Elektrode begrenzt. Erhöht man die Stromdichte einer elektrochemischen Zelle stetig, so erreicht man schließlich einen Punkt, bei dem die Reaktion diffusionskontrolliert abläuft, d. h. die Geschwindigkeit der erwünschten elektrochemischen Reaktion wird durch Transportphänomene an der Elektrode begrenzt und kann durch eine weitere Erhöhung des Elektrodenpotentials / der Zellspannung nicht mehr erhöht werden. Die erreichbare maximale Stromdichte wird
30 Grenzstromdichte genannt. Diese Grenzstromdichte hängt unter anderem ab von: Konzentration der elektroaktiven
35

Spezies im Elektrolyten, Diffusionskoeffizient der elektroaktiven Spezies (Edukte, Produkte), Dicke der Diffusionsgrenzschicht, Elektrolytumwälzung.

5 Bei direkten technischen Elektrolyseverfahren wird versucht, die umzusetzende Spezies in möglichst großer Konzentration anzubieten, um hohe Stromdichten zu erzielen. Dementsprechend erreichen technische Grundstoffproduktionsverfahren (z. B. Chlor-Alkalielektrolyse, Chloratherstellung, Wasserstoffperoxidherstellung, Permanganatherstellung, Fluorherstellung) Stromdichten von 1 kA/m^2 (100 mA/cm^2) und höher.

15 Bei zahlreichen Elektrolyseprozessen (z. B. indirekte elektrolytische Oxidation / Reduktion, Abwasserbehandlung, verschiedene präparative Einsatzgebiete) können die eingesetzten Elektroden nur mit verhältnismäßig geringer Stromdichte betrieben werden (z. B. $0.5\text{--}1 \text{ mA/cm}^2$). Die Ursache dafür liegt in der Begrenzung der Umsatzgeschwindigkeit an der Elektrodenoberfläche durch Transportphänomene (diffusionskontrollierte Umsetzung). Da die umzusetzende Spezies häufig in verhältnismäßig geringer Konzentration vorliegt, eine Erhöhung der Konzentrationen durch die experimentellen Arbeitsbedingungen / Rahmenbedingungen nicht möglich ist und die Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit durch eine Erhöhung des Arbeitspotentials der Arbeitselektroden bei diffusionskontrollierten Prozessen nicht mehr gelingt, kann eine Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute einer Elektrolysezelle praktisch nur mehr auf konstruktivem Wege erreicht werden. Häufig ist bei indirekten elektrochemischen Verfahren die Einhaltung eines verhältnismäßig schmalen Potentialbereiches erforderlich, da ansonsten unerwünschte Nebeneffekte (Wasserzersetzung, Nebenreaktionen) eintreten, die in günstigem Falle lediglich zu einer Senkung der Stromausbeute führen.

Da bei den meisten Elektrolyseprozessen die Raum-Zeit-Ausbeute nur durch die Reaktion an einer der beiden Elektroden begrenzt wird, sind besondere Maßnahmen zur Steigerung des Elektrodenumsatzes üblicherweise nur an einer der beiden Elektroden erforderlich, grundsätzlich jedoch an beiden Elektroden möglich.

Zahlreiche konstruktive Lösungen zur Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute und zur Steigerung der wirksamen Elektrodenfläche sind in der Fach- und Patentliteratur vorgeschlagen worden.

Ausgehend von Elektrolysezellen mit massiven Platten-Elektroden in verschiedensten geometrischen Anordnungen (parallel, zylindrisch, gerollt; ungerührte, durchströmte Zellen), wurden auch Zellen mit dreidimensionalen Elektroden vorgeschlagen, wobei diese Elektroden ohne Elektrolytumwälzung, angeströmt oder durchströmt betrieben werden können. Dreidimensionale Elektroden können z. B. aus Lochblechen, Sieben, Netzen, Drähten, Sinterplatten aufgebaut werden. Auch der Einsatz von Schütt-Elektroden (Festbett-Elektroden, Wirbelbett-Elektroden) ist beschrieben worden.

Der Vorteil der Verwendung dreidimensionaler Elektroden liegt in der wesentlich erhöhten wirksamen Elektrodenfläche, da das (poröse) Material auch bis zu einer bestimmten Elektrodentiefe elektrochemisch wirksam ist. Diese Elektroden zeigen bei hohen Elektrolyseströmen geringe wirksame Bettiefen, da durch den Ohmschen Widerstand im Elektrolyten der Spannungsabfall in Lösung vergrößert wird, sodaß nur von einem geringem Teil der eingesetzten Elektrode die erforderliche Potentialhöhe relativ zum Elektrolyten erreicht wird.

Steigert man das Potential (Spannung) der Elektrode zur Hebung der Aktivität der entfernteren Bereiche der Elektrode, so wird gleichzeitig das Potential der vorderen Elektrodenbereiche zu stark angehoben, sodaß dort
5 die bereits erwähnten unerwünschten Nebenreaktionen eintreten.

Erreicht eine dreidimensionale Elektrode daher die für einen Elektrodenprozeß charakteristische maximale wirksame Bettiefe, so ist eine weitere Anhebung der wirksamen Elektrodenfläche durch eine einfache Erhöhung der Elektrodendicke nicht mehr möglich. Im Falle des in der Fachliteratur beschriebenen Beispiels der Eisen(III)-Triethanolamin-Komplexe soll der Spannungsabfall im
10 Elektrolyten bei Verwendung einer porösen Kathode innerhalb der verwendeten Kathode bei den oben genannten Konzentrationen (6 g/l ($1.18 \cdot 10^{-2}$ mol/l) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 34 g/l (0.22 mol/l) Triethanolamin, 20 g/l (0.5 mol/l) Natronlauge) nicht über 150 mV betragen, da ansonsten entweder der vordere (der Anode zugewandte) Teil der Kathode bereits in den Bereich der Elektrolyt/Mediator-Zersetzung eintritt, oder der hintere (der Anode abgewandte) Teil der porösen Elektrode keine optimale elektrochemische Aktivität mehr besitzt
15 und daher unwirksam wird oder sogar als bipolare Elektrode wirksam wird, was zu unerwünschten Nebenreaktionen führen kann.

Grundsätzlich hängt die mögliche Tiefe einer dreidimensionalen Elektrode von verschiedenen Faktoren ab:
30 Breite des zulässigen Arbeitsplateaus der Grenzstromdichte definiert durch das eingesetzte elektrochemische System;
Leitfähigkeit des Elektrolyten;
35 Elektrolytanteil in der porösen Elektrode (ein hoher Anteil an leitfähigem Elektrolyt in der Elektrode er-

laubt die Ausnutzung einer höheren Bettiefe der Elektrode, da durch den verringerten Ohmschen Widerstand des Elektrolyten der Elektrolytspannungsabfall innerhalb der Elektrode verringert wird);

5 Stromdichte im Elektrolyten (je nach Höhe der Strombelastung im Elektrolyten und dessen Leitfähigkeit ergibt sich ein Spannungsabfall, sodaß die optimale Elektrodenbettiefe auch von der Stromdichte im Elektrolyten abhängt). Im Falle des Eisen(III)-Triethanolamin-Komplexes 6g/l ($1.18 \cdot 10^{-2}$ mol/l) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 34 g/l (0.22 mol/l) Triethanolamin, 20 g/l (0.5 mol/l) Natronlauge beträgt der wünschenswerte obere Grenzwert des Spannungsabfalls innerhalb der Elektrode 150 mV, bei Verwendung von 3 g/l ($5.09 \cdot 10^{-3}$ mol/l) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 15 25 g/l (0.153 mol/l) Bicin (N,N-bis(2-hydroxyethyl)glycin), 20 g/l (0.5 mol/l) Natronlauge kann der Spannungsunterschied innerhalb der porösen Kathode 250 mV betragen;

20 Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten durch die Elektrode; und schließlich Diffusionskoeffizient und Konzentration der umzusetzenden Spezies.

25 Eine Vergrößerung der Anlagenleistung kann dementsprechend bei festgelegten Verfahrensbedingungen nach dem Stand der Technik lediglich durch eine Vergrößerung der Elektrodenansichtsfläche (Breite, Höhe) erreicht werden. Dies hat eine zwangsweise Vergrößerung der je nach Prozeß erforderlichen Diaphragmafläche und der Fläche 30 der Gegenelektrode zur Folge. Der Elektrolytinhalt der Elektrolysezelle und deren Baukosten steigen dadurch in nachteiligem Maße an.

35 Aufgabe der Erfindung ist es, bei einer Elektrolysezelle der eingangs genannten Gattung die Raum-Zeit-Aus-

beute zu erhöhen, ohne die Elektrodenansichtsfläche vergrößern zu müssen.

5 Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß die einzelnen Teilelektroden - jeweils bezüglich der Gegenelektrode - auf unterschiedlichem Potential liegen.

10 Wie Versuche der Anmelderin zeigten, läßt sich eine praktisch beliebige Steigerung der wirksamen Elektroden-Bettiefe (im beschriebenen Fall der Kathode) dadurch erreichen, daß statt einer dreidimensionalen Elektrode zwei oder mehrere hintereinander angeordnete Teilelektroden vorgesehen werden, welche mit unterschiedlicher Zellspannung (Spannung relativ zur Gegenelektrode) betrieben werden. Die Anhebung der Zellspannung für von der Gegenelektrode entferntere Teilelektroden ist nur in dem Maße erforderlich, wie der Spannungsabfall im Elektrolyten zu Differenzen in den Betriebsbedingungen der Teilelektroden führt. Damit läßt sich trotz des Spannungsabfalls im Elektrolyten an jeder Teilelektrode eine - bezogen auf den jeweils angrenzenden Elektrolyten - im wesentlichen gleiche Spannung erzielen, sodaß an jeder Teilelektrode optimale Elektrolysebedingungen herrschen. Es wird also verhindert, daß der Spannungsabfall im Elektrolyten zu Unterschieden zwischen anodenzugewandter Seite der Kathode und Rückseite der Kathode bezogen auf den Elektrolyten außerhalb eines günstigen Bereiches gerät, beispielsweise wesentlich höher als 150 mV (Triethanolamin-Komplexe) oder 250 mV (Bicin-Komplexe) wird und die anodenferneren Abschnitte der Kathode ihre Wirksamkeit verlieren oder als bipolare Elektroden wirksam werden bzw. die anodennäheren Teile den Potentialbereich der Elektrolytzersetzung erreichen.

Die Elektroden sind vom Elektrolyten durchströmbar aufgebaut, um auch den anodenferneren Elektroden einen elektrolytischen Kontakt zur Anode zu ermöglichen und zu verhindern, daß die anodennahen Elektroden in unerwünschter Weise als bipolare Elektroden wirksam werden.

Die Dicke der Elektrode kann in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit des Elektrolyten, der vorhandenen Stromdichte im Elektrolyten und dem zulässigen Spannungsunterschied zwischen Vorderseite und Rückseite der durchströmbareren Elektrode gewählt werden.

Weitere Vorteile und Einzelheiten der Erfindung werden in der nachstehenden Figurenbeschreibung näher erläutert.

Die Fig. 1 zeigt den schematischen Aufbau einer Elektrolysezelle nach dem Stand der Technik, die Fig. 2 zeigt den Verlauf der Stromdichte in Abhängigkeit von der zwischen der Elektrode und dem angrenzenden Elektrolyt herrschenden Spannung, die Fig. 3 zeigt schematisch den Aufbau eines Ausführungsbeispiels einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle, die Fig. 4 zeigt den Spannungsverlauf in einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle mit zwei Teilelektroden, die Fig. 5 zeigt eine teilweise weggebrochene Vorderansicht auf eine erfindungsgemäße Teilelektrode, die Fig. 6 einen Querschnitt durch diese Teilelektrode, die Fig. 7 bis 10 zeigen Ausführungsbeispiele für Spannungs- bzw. Stromversorgungen der einzelnen Teilelektroden einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle, die Fig. 11 zeigt den Aufbau eines alternativen Ausführungsbeispiels einer Teilelektrode aus gefalteten Siebgeweben, die Fig. 12 zeigt in einem schematischen Ausführungsbeispiel für die Dimensionierung von Teilelektroden relevante Größen, die Fig. 13 zeigt ein alternatives Ausführungsbeispiel, bei

dem die Teilelektroden unterschiedliche Dicke aufweisen.

Fig. 1 zeigt auch schematisch den Spannungsabfall der angelegten Zellspannung in einer Elektrolysezelle nach dem Stand der Technik, welcher den verschiedenen Teilschritten des elektrochemischen Reaktionsablaufes zugeordnet ist.

Grundsätzlich teilt sich die für einen Elektrolyseprozeß erforderliche Gesamtspannung auf verschiedene Ohmsche Spannungsabfälle sowie auf Spannungsanteile zur Durchführung der Elektrodenreaktion auf. Die anzulegende Spannung ergibt sich als Summe aller Spannungsabfälle beim Betrieb der elektrochemischen Zelle.

- | | | |
|----|---------------|--|
| | (1) U_{ges} | Zellenspannung (Elektrode gegenüber der Gegenelektrode) |
| 20 | (2) U_K | Ohmscher Spannungsabfall in den Zuleitungen der Kathode einschließlich vorhandener Deckschichten bis zur Grenzschicht Elektrode/Elektrolyt |
| 25 | (3) U_A | Ohmscher Spannungsabfall in den Zuleitungen der Anode einschließlich vorhandener Deckschichten bis zur Grenzschicht Elektrode/Elektrolyt |
| 30 | (4) U_{ZK} | thermodynamische Zersetzungsspannungen an der Kathode zur Durchführung der elektrochemischen Reaktion |
| 35 | (5) U_{ZA} | thermodynamische Zersetzungsspannungen an der Anode zur Durchführung der elektrochemischen Reaktion |
| | (6) U_{PK} | Polarisation und Überspannung in der Diffusionsgrenzschicht der Kathode |
| 40 | (7) U_{PA} | Polarisation und Überspannung in der Diffusionsgrenzschicht der Anode |
| 45 | (8) U_{EK} | Ohmscher Spannungsabfall des Elektrolyten im Katholyt |

(9) U_{EA} Ohmscher Spannungsabfall des Elektrolyten im Anolyt

5 (10) U_D Ohmscher Spannungsabfall verursacht durch das Diaphragma

Wie bereits dargelegt, ist bei verschiedenen elektrochemischen Vorgängen eine genaue Einhaltung des Kathodenpotentials (entsprechend U_{ZK}) bzw. Anodenpotentials (10 U_{ZA}) jeweils gemessen gegenüber dem angrenzenden Elektrolyten erforderlich, um die Selektivität der Reaktion zu gewährleisten.

Nach dem Stand der Technik lassen sich Eisen(III)-
15 Triethanolamin-Komplexe in wäßriger alkalischer Lösung als durch elektrochemische Reduktion regenerierbare Reduktionsmittel zur Reduktion von Farbstoffen einsetzen.

Fig. 2 zeigt als Beispiel den für die indirekte elektrochemische Reduktion von Eisen(III)-Triethanolamin-Komplexen in wäßriger alkalischer Lösung nutzbaren Potentialbereich (aufgetragen ist die Stromdichte in Abhängigkeit von Potentialdifferenz bzw. Spannung zwischen Elektrode und angrenzendem Elektrolyt). Die Konzentrationen im Elektrolyten betragen: 6 g/l ($1.18 \cdot 10^{-2}$ 20 mol/l) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$, 34 g/l (0.22 mol/l) Triethanolamin, 20 g/l (0.5 mol/l) Natronlauge. Bei Verwendung einer planen Elektrode aus Cu-Blech wird bei einer Flottenumwälzung von 145 ml/min und einem Kathodenraum-
30 inhalt von ca. 100 ml (entsprechend 1.45 Umwälzungen/min.) ein Diffusionsgrenzstrom von 0.35-0.40 mA/cm² erreicht, wobei der nutzbare Potentialdifferenzbereich in Fig. 2 mit A bezeichnet ist und beispielsweise 150 mV beträgt. Wird der in Fig. 2 eingezeichnete erwünschte Arbeitsbereich A von ca. 150 mV Breite verlassen, so sinkt entweder die Stromdichte unter die Diffusionsgrenzstromdichte oder es treten unerwünschte Nebenreaktionen (Eisenabscheidung, Wasserstoffentwick-
35

lung) auf. Die Zellspannung bei diesen Versuchen beträgt je nach Konstruktion der Elektrolysezelle ca. 2.2 V. Wird im Rahmen von Rezepturoptimierungen die Konzentration an $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ abgesenkt, so tritt eine weitere Erniedrigung der Stromdichte in dem Maße ein, wie
5 die Konzentration an Eisen(III)-Triethanolamin-Komplex abnimmt.

Wie diese Ausführungen zeigen, ist für die Durchführung
10 einer elektrochemischen Reaktion zwar das Anlegen einer Zellenspannung an die elektrochemische Zelle erforderlich, für die eigentliche Umsetzung der Ausgangsprodukte für eine gezielte Synthese ist aber das Potential der Arbeitselektrode gegenüber dem Elektrolyten rele-
15 vant.

Aufgrund des durch den Stromfluß im Elektrolyten hervorgerufenen Ohmschen Spannungsabfalls ändert sich das Potentialniveau im Elektrolyten mit dem Abstand von der
20 Gegenelektrode. Würde man nun zur Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute in Fig. 1 anstelle der einfachen Kupferanode eine vom Elektrolyten durchströmbare dreidimensionale Elektrode einsetzen, die überall auf demselben Potential gegenüber der Gegenelektrode (Kathode)
25 liegt, so ergäbe sich an der der Gegenelektrode (Anode) zugewandten Vorderseite der Elektrode wegen des Spannungsabfalls im Elektrolyten eine höhere relative Spannung zum Elektrolyten als dies an dem der Gegenelektrode abgewandten hinteren Seite der dreidimensionalen Elektrode der Fall wäre. Da sich der Spannungsabfall im Elektrolyten nicht vermeiden läßt und andererseits die relative Spannung des jeweiligen Elektrodenbereichs relativ zum gerade angrenzenden Elektrolyten für die chemische Umsetzung maßgebend ist, läßt sich
30 mit einer auf einem gemeinsamen Potential befindlichen dreidimensionalen Elektrode immer nur ein Kompromiß er-
35

zielen: Wenn die Spannung relativ zum Elektrolyten an der Vorderseite der Elektrode im gewünschten Arbeitsbereich liegt, dann liegt aufgrund des Spannungsabfalls im Elektrolyten die Hinterseite der Elektrode bereits in einem Bereich mit niedriger Spannung relativ zum Elektrolyten, sodaß dort die Umsetzung nicht mehr optimal bzw. gar nicht auftritt. Will man andererseits, daß die Elektrode an der Hinterseite spannungsmäßig richtig relativ zum Elektrolyten liegt, so ergibt sich automatisch, daß dann die Vorderseite spannungsmäßig zu hoch relativ zum Elektrolyten liegt und damit unerwünschte Nebeneffekte auftreten. Es läßt sich also mit einer solchen auf einem Potential liegenden dreidimensionalen vom Elektrolyten durchströmbaren Elektrode im allgemeinen nicht erreichen, daß sowohl die Hinterseite als auch die Vorderseite der Elektrode in einem gewünschten Arbeitsbereich der Spannung relativ zum Elektrolyten (beispielsweise von 150 mV wie in Fig. 2 mit "A" eingezeichnet) liegt. Die Situation ist natürlich umso kritischer, je kleiner dieser zugelassene Arbeitsbereich der Spannung relativ zum angrenzenden Elektrolyten ist.

Um dieses Problem zu vermeiden, schlägt die Erfindung nunmehr im wesentlichen vor, anstelle einer großen dreidimensionalen Elektrode, die überall mit derselben Zellspannung U_{ges} betrieben wird, mehrere Teilelektroden vorzusehen, die gegenüber der Gegenelektrode jeweils auf unterschiedlichem Potential liegen.

Die Fig. 3 zeigt ein Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle mit einer Gegenelektrode 15 (Kathode) und drei zueinander beabstandeten gleichpoligen Teilelektroden (Anoden) T_1 , T_2 , T_3 , die erfindungsgemäß auf unterschiedlichem Potential liegen und durch welche vorzugsweise gleiche Ströme I_1 , I_2 und I_3 fließen. Die Umwälzung des Elektrolyten erfolgt durch

eine externe Pumpe 14. Die Stärke der erforderlichen Elektrolytumwälzung hängt beispielsweise vom Umsatz im Elektrolyten ab (Katholyt 12, Anolyt 13, Diaphragma 11) und hat zum Ziel, daß innerhalb der Elektrolysezelle
5 weitgehend homogene Konzentrationsverhältnisse vorliegen.

Die Fig. 4 zeigt den Spannungsverlauf in einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle mit zwei Teilelektroden
10 T_1 und T_2 , die auf unterschiedlicher Zellspannung $U_{GES.1}$ bzw. $U_{GES.2}$ gegenüber der Gegenelektrode (Kathode 15) liegen. Ansonsten bezeichnen die Ziffern rechts in Fig. 4 dieselben Spannungsabfallsarten, wie in Fig. 1, mit der Maßgabe, daß die tiefgestellten In-
15 dizeß sich auf die erste Teilelektrode T_1 bzw. T_2 , die zweite Teilelektrode T_2 beziehen. Mit 21 ist der Ohmsche Spannungsabfall im Elektrolyten innerhalb der durchströmbaren Elektrode T_1 gekennzeichnet. Der Spannungsabfall im Elektrolyten $\eta_2 + 21$ wird durch ein hö-
20 heres Potential an der Teilelektrode T_2 im Vergleich zur Teilelektrode T_1 (jeweils gemessen gegenüber der Kathode 15) kompensiert. Damit wird erreicht, daß die elektrochemisch relevante Spannungsdifferenz zwischen Elektrodenoberfläche und dem angrenzenden Elektrolyten
25 trotz der unterschiedlichen Potentiallage des Elektrolyten bei der Teilelektrode T_1 , T_2 an diesen beiden Teilelektroden T_1 , T_2 im wesentlichen gleich ist.

Die Dicke d (vgl. Fig. 12) der Teilelektroden T_1 , T_2 ,
30 T_3 etc. wird man günstigerweise so wählen, daß die Potentialdifferenz zwischen Teilelektrode und angrenzendem Elektrolyt sowohl an der der Gegenelektrode zugewandten Vorderseite der Teilelektrode als auch an der der Gegenelektrode abgewandten Hinterseite der Teil-
35 elektrode im selben vorgebbaren Potentialdifferenzbereich liegt. Der vorgebbare Potentialdifferenzbereich

mit der Breite A (vgl. Fig. 2) liegt zwischen zwei Potentialdifferenzwerten V_1 , V_2 . Der obere Potentialdifferenzwert V_2 ist dadurch bestimmt, daß bei ihm gerade noch keine Nebenreaktionen, insbesondere Wasserstoffentwicklung einsetzt. Für Potentialdifferenzwerte über dem Wert V_2 treten solche Nebenreaktionen auf und ein Betrieb ist in diesem Potentialbereich daher unerwünscht. Der untere Potentialdifferenzwert V_1 ist dadurch bestimmt, daß erst ab diesem die gewünschte Reaktion diffusionskontrolliert (also im wesentlichen unabhängig vom Potential) abläuft. Im Bereich zwischen den beiden Potentialdifferenzwerten V_1 , V_2 läuft also die Reaktion im sogenannten diffusionskontrollierten Bereich. Für jedes Elektrolysesystem sind die Werte V_1 , V_2 und damit deren Differenz $V_2 - V_1$ bekannt bzw. leicht bestimmbar.

Wenn man nun die Teilelektroden dünn ausführt, also ihre Dicke d im Verhältnis zu den lateralen Abmessungen a , b (vgl. Fig. 12) verschwindend klein ist (sogenannte zweidimensionale Elektrode), läßt sich die oben genannte Bedingung, daß nämlich die Potentialdifferenz zwischen der Teilelektrode und dem Elektrolyten sowohl an der Vorderseite als auch der Hinterseite der Elektrode in einem vorgegebenen Bereich liegt, leicht erfüllen, da diese Potentialdifferenz an der Vorder- und Hinterseite bei zweidimensionalen Elektroden praktisch gleich groß ist. Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung sieht nun aber vor, die endliche Breite A des Potentialdifferenzbereiches auszunutzen, um die Teilelektroden mit einer endlichen Dicke (sogenannte dreidimensionale Elektrode) ausführen zu können und dennoch die Bedingung einzuhalten, daß die Potentialdifferenz an der Vorderseite und an der Hinterseite der Teilelektrode jeweils gemessen zum angrenzenden Elektrolyt im vorgegebenen Potentialdifferenzbe-

reich liegt. Eine solche endliche Dicke erlaubt unter anderem eine größere effektive Elektrodenfläche (Oberfläche, die mit dem Elektrolyten in Kontakt steht), weil der Elektrolyt auch im Inneren einer beispielsweise porösen oder aus gefalteten Siebgeweben bestehenden Teilelektrode eine Elektrodenoberfläche vorfindet.

Die Teilelektroden darf man allerdings nicht beliebig dick machen, da man sonst bei dem ursprünglichen Problem landet, daß entweder an der Vorderseite der Teilelektrode bereits Wasserstoffentwicklung einsetzt, während die Hinterseite normal arbeitet oder die Vorderseite normal arbeitet und die Hinterseite im wesentlichen unwirksam ist. Die Erfindung schlägt daher in einer bevorzugten Ausführungsform vor, daß die Dicke d der Teilelektroden T_1 , T_2 , T_3 bemessen ist, daß der Spannungsabfall im Elektrolyten über die Dicke der jeweiligen Teilelektrode zwischen 50 % und 100 %, vorzugsweise zwischen 60 % und 90% der Breite A des vorgebbaren Potentialdifferenzbereiches A beträgt.

Die Dimensionierung der Elektrodendicke geht also wie folgt vor sich: Zunächst ermittelt man (beispielsweise aus Tabellen oder sonstiger Literatur) die Werte V_1 , V_2 (z. B. $V_1 = -1150$ mV, $V_2 = -900$ mV) für die Potentialdifferenzen zwischen Elektrode und angrenzendem Elektrolyt, zwischen denen die gewünschte Reaktion ohne Nebenreaktionen abläuft. Durch Differenzbildung und Betragbildung $A = |V_2 - V_1|$ erhält man die Breite jenes Potentialdifferenzbereiches, in dem die Reaktion zufriedenstellend abläuft (z. B. $A = 250$ mV). Andererseits kennt man bei der zu dimensionierenden Elektrolysezelle den Stromfluß (z. B. $I = 2$ A) durch den Elektrolyten im Bereich der zu dimensionierenden Teilelektrode. Bei ebenfalls bei bekanntem spezifischem Wider-

stand (z. B. $\rho = 8 \Omega\text{cm}$) des Elektrolyten kann man nun leicht den Spannungsabfall U im Elektrolyten pro Längeneinheit l (gemessen in Richtung der gedachten Verbindungslinie gegen Elektrode-Teilelektrode) ermitteln ($U/l = R \cdot I/l = \rho \cdot I/F = 40 \text{ mV/cm}$), wobei F (z. B. 400 cm^2) die Ansichtsfläche der Teilelektrode ist. Man kann sich nun leicht ausrechnen, über welche Weglänge l im Elektrolyten gerade eine Spannung U abfällt, die der Breite A des Potentialdifferenzbereiches entspricht (z.B. aus $U/l = 40 \text{ mV} = A/l$ folgt mit $A = 250 \text{ mV}$, daß $l = 6,25 \text{ cm}$). Die erfindungsgemäße Lehre bei dem bevorzugten Ausführungsbeispiel besteht nun darin, von dieser ermittelten Weglänge (z. B. $l = 6,25 \text{ cm}$) 50 bis 100 %, vorzugsweise 60 bis 90 % zu nehmen und mit dem so erhaltenen Wert die Dicke d der Teilelektroden zu dimensionieren (also bei gewähltem Beispiel vorzugsweise $d = 3,75 \text{ cm}$ bis $5,625 \text{ cm}$).

Damit ist eine hohe Effizienz der Elektroden sichergestellt, andererseits aber auch, daß an der Vorder- und Hinterseite der Elektrode für die Reaktion im wesentlichen gleiche Bedingungen herrschen, daß also nicht an der Vorderseite bereits Nebenreaktionen auftreten, während die Hinterseite normal arbeitet bzw. bei normal arbeitender Vorderseite die Hinterseite nicht mehr arbeitet. In der Praxis werden die Dickenwerte der Teilelektroden günstigerweise häufig größer als 1 cm , vorzugsweise größer als 5 cm liegen.

Da bei der erfindungsgemäßen Konstruktion mit mehreren Teilelektroden der Stromfluß um Bereich der einzelnen Elektroden verschieden ist (zunehmender Stromfluß, je näher die Teilelektrode an der Gegenelektrode liegt), ist auch der Spannungsabfall pro Längeneinheit im Elektrolyten im Bereich der einzelnen Elektroden verschieden. Wenn man dies bei der oben genannten Dimensionie-

5 rungsvorschrift für die Dicke der Elektroden berücksichtig, kommt man zu einer bevorzugten Ausführungsform, bei der die Dicke der Teilelektroden T_1 , T_2 , T_3 etc. mit zunehmender Entfernung von der Gegenelektrode 15 steigt. Mit anderen Worten, kann man in ein und derselben Elektrolysezelle Teilelektroden, durch die weniger Strom fließt (also die von der Gegenelektrode weiter entfernt sind) ohne störende Nebeneffekte dicker aufbauen. Dies erlaubt es, die Effizienz, insbesondere 10 die effektiv zur Verfügung stehende Elektrodenoberfläche noch weiter zu erhöhen.

Ein Ausführungsbeispiel mit Teilelektroden, deren Dicke d_1 bis d_4 mit dem Abstand von der Gegenelektrode 15 zunimmt, ist in Fig. 13 gezeigt.

Bei einer normalen zweidimensionalen Elektrode, beispielsweise einer Platte, beträgt die effektive mit dem Elektrolyten in Kontakt stehende Teilelektrodenoberfläche 20 che im wesentlichen $2F$, wobei F die Ansichtsfläche in Richtung der gedachten Verbindungslinie zwischen Teilelektrode und Gegenelektrode ist (siehe Fig. 12). Bei dreidimensionalen Elektroden besteht die Möglichkeit, daß der Elektrolyt auch im Inneren der Elektrode mit 25 dortigen Elektrodenoberflächen in Kontakt kommt, beispielsweise sind poröse Elektroden möglich. Es ist aber auch möglich, mehrere Lagen aus elektrisch leitendem Material vorzusehen, beispielsweise eignen sich mehrere gefaltete Lagen aus metallischen Siebgeweben, wie sie 30 in in Fig. 11 schematisch dargestellt sind. In Wirklichkeit werden die einzelnen gefalteten Lagen der Siebgewebe enger aneinander liegen als in Fig. 11. Eine oder mehrere Lagen können nach oben aus der Teilelektrode T_1 herausgeführt sein, um eine Anschlußfahne 19 35 zu bilden. Die Lagen des oder der gefalteten Siebgewebe können beispielsweise entlang der Linien X_1 , X_2 mitein-

ander verbunden sein, vorzugsweise durch Verkleben oder Verlöten. Eine solche Elektrode läßt sich auf günstigen Ausgangsmaterialien kostengünstig herstellen und weist im Verhältnis zur Ansichtsfläche F bei verhältnismäßig geringer Dicke d eine hohe effektive, mit dem Elektrolyten in Kontakt stehende Teilelektrodenoberfläche auf (nämlich die Summe der Oberfläche aller Drähte, aus denen das Siebgewebe gebildet ist). Damit läßt sich der gemäß der Erfindung vorteilhafte Wert von mindestens fünfmal größerer effektiver Oberfläche als Ansichtsfläche F erzielen.

Eine weitere vorteilhafte Dimensionierung der Elektroden besteht darin, daß die effektive Teilelektrodenoberfläche geteilt durch das Volumen V mindestens 100 dm^{-1} beträgt. Mit anderen Worten, hat dann eine Elektrode mit einem Volumen von 1 l mindestens eine effektive Oberfläche von 1 m^2 .

Insbesondere bei Reduktionsversuchen mit Eisen(III)-Triethanolamin-Komplexen 6 g/l ($1.18 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 34 g/l (0.22 mol/l) Triethanolamin, 20 g/l (0.5 mol/l) Natronlauge haben sich gewickelte Teilelektroden aus Kupferdraht als besonders geeignet erwiesen. Die Fig. 5 und 6 zeigen den Aufbau einer solchen Teilelektrode im Schnitt sowie in der Frontansicht. Diese Elektroden werden durch Befestigen (Herumwickeln) von Kupferdrahtsträngen jeweils bestehend aus mehreren Einzeldrähten 20 auf einem rechteckigen Metallrahmen 18 hergestellt (je 15 Stränge aus Cu-Draht mit einem Durchmesser von 0.1 mm und einer Stranglänge von 260 m). Die wirksame Fläche (Gesamtoberfläche der Cu-Drähte) einer Teilelektrode beträgt ca. 1 m^2 . Die Dicke einer solchen Elektrode beträgt ca. $3-4 \text{ mm}$. Durch ein an der Außenseite der Elektrode angebrachtes Kunststoffdrahtgitter 17 wird eine

Veränderung der Elektrodendicke bei Durchströmung verhindert. Anstelle von Cu-Draht können auch andere Werkstoffe eingesetzt werden, Einschränkungen erfolgen vorwiegend durch die Materialbeständigkeit des Elektrodenwerkstoffes. Durch Verlöten der Drahtwicklungen an der Elektrodenoberseite erfolgt eine gleichmäßige Stromzufuhr 19 zur gesamten Elektrodenfläche.

Die Elektrodenkonstruktion soll so gestaltet sein, daß ein gleichmäßiger Potentialabfall im Elektrolyten erreicht wird, um eine optimale Ausnutzung der Elektrodenflächen zu gewährleisten. Die dreidimensionalen Elektroden können je nach Anwendungsfall aus verschiedensten Werkstoffen hergestellt werden. Der Aufbau kann aus elektrisch leitenden Siebgeweben, Drähten, Sinterplatten oder anderen porösen Konstruktionen erfolgen. Auch die Verwendung von Festbett-/Wirbelbett-Elektroden ist möglich.

Die Gegenelektrode kann als gemeinsame Elektrode für alle Teilelektroden ausgeführt werden. Im Gegensatz zu den üblichen, bekannten Elektrodenanordnungen kann durch diese geteilte Stromversorgung der dreidimensionalen Arbeitselektroden auch eine Elektrode, die hinter eine gleichartigen Arbeitselektrode angeordnet ist, mit gleicher Wirksamkeit betrieben werden. Der Verlust der Wirksamkeit, welcher durch den Ohmschen Widerstand im Elektrolyten hervorgerufen wird, kann so erfindungsgemäß durch eine geringfügige Anhebung der angelegten Zellspannung der entfernteren Elektroden vermieden werden.

Die Stromversorgung kann von einer gemeinsamen Stromversorgungseinheit aus betrieben werden, von der aus jede Elektrode durch eine eigene Regeleinrichtung (z.B. Konstantstromregelung) mit der Sollstromstärke versorgt

wird. Die Fig. 7 bis 10 zeigen mögliche Aufbauten einer solchen Elektrolysezelle samt elektrischer Schaltskizze. Die Regelung der Zellspannung der Teilelektroden 16 kann entsprechend den Darstellungen über getrennte Stromversorgungseinheiten (Fig. 7), durch Vorschaltwiderstände (Fig. 8), durch eine gemeinsame Stromversorgung mit regelbaren Unterverteilern (Fig. 9), durch Zusatzspannungsversorgungen (Fig. 10) erfolgen.

Umfangreiche Versuche zeigten, daß 10 Elektroden hintereinander mit gleicher elektrochemischer Umsatzleistung (also beispielsweise alle in dem in Fig. 2 eingezeichneten Arbeitsbereich) betrieben werden können. Grundsätzlich ist natürlich auch eine höhere oder niedrigere Anzahl von Teilelektroden möglich.

Zur Vergleichmäßigung der Elektrodenreaktionen hat es sich als günstig erwiesen, den Elektrolyten umzuwälzen, was aber nicht unbedingt nötig ist. Der Einbau eines Diaphragmas ist in den Fällen unumgänglich, in denen eine Vermischung von Anolyt und Katholyt nicht eintreten soll. Für die prinzipielle Funktionsfähigkeit der elektrochemischen Zelle stellt dies aber keine notwendige Bedingung dar.

Bei optimierter Bauweise läßt sich somit eine große Elektrodenfläche mit geringem Raumbedarf (ca. 0.5 l Anlagenvolumen / m² Elektrodenfläche) realisieren.

Grundsätzlich kann als Gegenelektrode eine gemeinsame Elektrode verwendet werden. Bei entsprechenden Einsatzgebieten ist aber auch eine gleichartige Unterteilung der Gegenelektrode in Teilelektroden mit eigener Stromversorgung möglich.

Eine Zelle, die nach den oben beschriebenen Merkmalen arbeitet, ist für verschiedenste Zwecke vorteilhaft einsetzbar, insbesondere

- 5 - indirekte elektrochemische Reduktion/Oxidation
 (z.B. von Indigodispersionen, Küpenfarbstoffen,
 Azofarbstoffen) mit Hilfe von Eisenkomplexsalzen
- direkte elektrochemische Reaktion von Azofarbstoffen und anderen Textilfarbstoffen zur Abwasserentfärbung
- 10 - direkte Reduktion von löslichen Azofarbstoffen
- Cyanidbeseitigung in Galvanikabwässern
- Sulfitoxidation in Prozeß- und Abwässern
- Schwermetallabreicherung in Abwässern
- 15 - präparative Aufgabenstellungen in der anorganischen/organischen Chemie
- Wasserzersetzung zur Bildung von Wasserstoff/Sauerstoff

20 Anwendungsbeispiel 1:

Indirekte elektrochemische Reduktion einer Indigodispersion

Eine Elektrolysezelle zur indirekten elektrochemischen Reduktion von dispergiertem Indigo mit Hilfe von Eisen-Triethanolaminkomplexen in wäßrigem alkalischen Milieu besitzt zwei durch ein Tondiaphragma getrennte Elektrodenräume mit einer quadratischen Ansichtsfläche von 400 cm². Im Anodenraum (Inhalt ca. 2 l) befindet sich eine technisch übliche Anode, wie sie z. B. für die Wasserelektrolyse oder die Chlor-Alkalielektrolyse Verwendung findet. Im Kathodenraum sind 10 Teilkathoden mit getrennter Stromversorgung parallel hintereinander eingebaut. Eine Berührung zwischen den Teilelektroden wird durch konstruktive Merkmale (Elektrodenfixierung, Zwischenlage aus nichtleitendem Material) verhindert. Jede

35 Elektrode ist als Drahtelektrode aufgebaut (je 15

- Stränge Cu-Draht mit einem Durchmesser von 0.1 mm und einer Stranglänge von 260 m, die wirksame Fläche einer Teilelektrode beträgt ca. 1 m^2). Die Teilkathoden sind durch gewickelte Cu-Drähte einfach herzustellen. Durch die Hintereinanderschaltung von 10 Elektroden kann dadurch eine wirksame Gesamtfläche von 10 m^2 erreicht werden, wobei die Ansichtsfläche zum Diaphragma/Anodenraum lediglich 400 cm^2 beträgt.
- Mit Hilfe einer Umwälzpumpe erfolgt eine Durchströmung der Teilelektroden und eine Durchmischung des Kathodenraumes, sodaß Konzentrationsunterschiede im Kathodenraum vermieden werden. Die Leistung der Umwälzpumpe beträgt 14-15 l/min, sodaß das im Kathodenraum befindliche Volumen von ca. 10 l in weniger als 1 min umgepumpt wird. Die Stromversorgung der Zelle wird durch eine Hauptversorgungseinheit erreicht, wobei die Regelung der Versorgungsströme der Teilelektroden durch nachgeschaltete Teilstromregler erfolgt (Fig. 9.).
- Bei der Verwendung eines Mediators bestehend aus 2 g/l $\text{Fe}_2(\text{SO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 8 g/l Triethanolamin und 6.5 g/l Ätznatron sowie einer Konzentration von 5 g/l Indigo Pulver sind aufgrund von Untersuchungen mit Plattenelektroden Stromdichten von ca. 0.1 mA/cm^2 erreichbar. Bei der Verwendung dieses Mediators in der Elektrolysezelle mit geteilten Kathoden und einer Gesamtfläche von 10 m^2 können Gesamtströme von 10 A realisiert werden (1 A pro Teilelektrode), was die Wirksamkeit der hintereinander angeordneten Elektroden bestätigt. Die Zellenspannungen gegenüber der Gegenelektrode (Anode) sind dabei je nach Elektrodenposition unterschiedlich und steigen bei einem Gesamtstrom von 9 A von der anodennächsten Elektrode bis zur entferntesten 10. Elektrode folgendermaßen an:
- | Elektrode Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Zellspannung (V) | 14.0 | 16.1 | 18.0 | 19.4 | 20.8 | 21.7 | 22.6 | 23.1 | 23.6 | 23.8 |

Die für den Betrieb erforderlichen unterschiedlichen Zellenspannungen sind gut erkennbar. Die Spannungen an den einzelnen Teilelektroden relativ zum jeweils angrenzenden Elektrolyten sind aber wegen des Spannungsabfalls im Elektrolyten im wesentlichen gleich, sodaß an allen Teilelektroden im wesentlichen dieselben elektrochemischen Bedingungen herrschen. Nach einer Elektrolysezeit von 2.5 Stunden ist der Indigofarbstoff im gesamten Ansatzvolumen von 15.85 l vollständig reduziert.

Anwendungsbeispiel 2:

15

Herstellung eines reduzierten Eisen(III)-Triethanolamin-Komplexes

In der in Anwendungsbeispiel 1 beschriebenen Elektrolysezelle befinden sich statt der in Beispiel 1 beschriebenen 10 Kathoden nur zwei Drahtelektroden, die 10 cm voneinander entfernt sind. Die eingesetzte Lösung enthält folgende Chemikalien: 2 g/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 8 g/l Triethanolamin und 6.5 g/l Ätznatron. Die bei einer Gesamtstromstärke von 2 A (1 A pro Teilelektrode) vorliegenden Zellspannungen bzw. Spannungsabfälle in der Anlage sind in der bereits beschriebenen Fig. 4 dargestellt. Bei dem eingesetzten Elektrolyten tritt bei einer Strombelastung der entfernteren Kathode von 1 A zwischen der anodennäheren Elektrode und der entfernteren Elektrode ein Ohmscher Spannungsabfall von ca. 1.5 V auf, welcher durch eine Erhöhung der Zellenspannung der entfernteren Elektrode kompensiert wird, sodaß beide Elektroden dieselbe elektrochemische Wirksamkeit zeigen.

35

Die Bildung der Eisen(II)-Komplexe durch elektrochemische Reduktion erfolgt entsprechend dem Faradayschen Gesetz mit einer Stromausbeute von über 50 %.

5

Anwendungsbeispiel 3:

Schwermetallentfernung aus einer wäßrigen Lösung

Ca. 9 l einer Lösung von 0.36 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.0015 mol/l, 92.8 ppm Cu) und 9.1 g/l (0.028 mol/l) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ sowie 3ml/l konzentrierte Essigsäure werden in einer Elektrolysezelle mit drei Elektroden nach der oben beschriebenen Bauart (Fläche je 1 m²) bei einer Gesamtstromstärke von anfangs 0.56 A (ca. 0.19 A pro Elektrode) 4 Stunden elektrolysiert, wobei das Cu an den Kathoden abgeschieden wird. Das Arbeitspotential der Kathoden steigt dabei von -31 mV auf -680 mV an (Bezugselektrode Ag/AgCl, 3M KCl). Die Elektrolytumwälzung beträgt 14-15 l/min, die Zellenspannung beträgt je nach Elektrode zwischen 4.99 und 5.51 V. Die Abnahme der Cu-Konzentration nach bestimmten Zeitabständen ist in der folgenden Tabelle beschrieben:

| | | | | | | |
|----|-----------------------|------|------|------|-----|------|
| | Zeit [min] | 0 | 60 | 120 | 180 | 240 |
| 25 | Cu-Konzentration[ppm] | 98.3 | 57.0 | 24.6 | 6.7 | 0.22 |

Anwendungsbeispiel 4:

30

Entfärbung von Lösungen von Farbstoffen

Eine Lösung von 1 g/l Remazolschwarz B (Hoechst), 2.2 g/l (0.055 mol/l) NaOH und 9.1 g/l (0.028 mol/l) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ werden in einer Elektrolysezelle mit drei Elektroden nach der oben beschriebenen Bauart (Fläche je 1 m²) bei einer Gesamtstromstärke von 0.85 A (0.28 A

pro Elektrode) elektrolysiert. Die Elektrolytumwälzung beträgt 14-15 l/min, die Zellenspannung beträgt zu Beginn 4.1 bis 4.65 V. Das Arbeitspotential der Kathoden steigt dabei von -563 mV auf -912 mV an

(Bezugselektrode Ag/AgCl, 3M KCl). Die Farbstofflösung wird mit Wasser verdünnt und die Zerstörung des Farbstoffs wird durch Messung der Extinktion bei 600 nm bestimmt. Die Abnahme der Farbigkeit der Lösung durch Zerstörung des Farbstoffs nach bestimmten Zeitabständen ist in der folgenden Tabelle beschrieben:

| Zeit [min] | 0 | 15 | 45 | 60 | 90 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Extinktion (bei 600 nm) | 1.938 | 1.788 | 1.138 | 1.015 | 0.719 |

Die Erfindung läßt sich allgemein zur Abscheidung von Materialien, insbesondere Schwermetallen aus vorzugsweise wäßrigen Lösungen verwenden, wobei die Teilelektroden, vorzugsweise aus einem anderen Material bestehen als das aus der Lösung abzuscheidende Material. Das Reinigen der Teilelektroden kann dann beispielsweise durch chemisches Ablösen oder einfach durch Umpolen der Teil- und Gegenelektroden erfolgen.

Andererseits eignet sich aber die erfindungsgemäße Elektrolysezelle auch besonders zur Durchführung von Reduktions- und/oder Oxidationsreaktionen, bei denen die Reaktionspartner im gelösten System verbleiben (sogenannte Mediatortechnik). Es erfolgt also bei diesen Reaktionen keine Abscheidung von Material an den Elektroden, womit sich diese auch bei feinporiger oder feinmaschiger Ausführung grundsätzlich nicht zusetzen. Es können dann also Teilelektroden mit großer effektiver Oberfläche und damit hoher Effizienz bei langer Lebensdauer eingesetzt werden.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Elektrolysezelle mit einem Elektrolyten, mit zwei oder mehreren Teilelektroden und zumindest einer dazu gegenpo-
5 ligen Gegenelektrode, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Teilelektroden (T_1 , T_2 , T_3) - jeweils bezüglich der Gegenelektrode (15) - auf unterschiedlichem Potential liegen.
- 10 2. Elektrolysezelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Potentiallage gegenüber der Gegenelektrode (Zellspannung) der einzelnen Teilelektroden (T_1 , T_2 , T_3) jeweils derart gewählt ist, daß an jeder Teilelektrode
15 (T_1 , T_2 , T_3) die Potentialdifferenz zwischen Elektrodenoberfläche und dem jeweils angrenzenden Elektrolyten (12) in ein- und demselben vorgebbaren Potentialdifferenzbereich liegt.
- 20 3. Elektrolysezelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Teilelektroden (T_1 , T_2 , T_3) einen unterschiedlichen Abstand von der Gegenelektrode (15) haben, wobei vorzugsweise eine Abfolge von hintereinanderliegenden Teilelektroden (T_1 , T_2 , T_3) mit untereinander äquidistanten Abstand vorgesehen ist.
- 25 4. Elektrolysezelle nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Potentialdifferenz zwischen Teilelektrode (T_1 , T_2 , T_3) und Gegenelektrode (15) mit zunehmendem Abstand derselben derart steigt, daß der im Elektrolyten
30 (12) auftretende Ohmsche Spannungsabfall im wesentlichen kompensiert wird.
- 35 5. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, mit einem flüssigen Elektrolyten, in die die Gegenelektrode und die Teilelektrode zumindest teilweise eintauchen, dadurch

gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Teilelektroden (T_1 , T_2 , T_3) flüssigkeitsdurchlässig ausgebildet ist.

- 5 6. Elektrolysezelle nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilelektroden (T_1 , T_2 , T_3) zumindest teilweise aus leitenden Siebgeweben, Drähten oder Sinterplatten aufgebaut sind.
- 10 7. Elektrolysezelle nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine Teilelektrode (T_1 , T_2 , T_3) einen metallischen Rahmen, vorzugsweise aus im Rechteck angeordneten Profilrahmen, aufweist, um den Drähte einzeln oder in vorgefertigten Drahtbündeln herumgewickelt sind.
- 15 8. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilelektroden (T_1 , T_2 , T_3) aus zwei oder mehreren elektrisch leitenden Lagen, insbesondere ausgefalteten Siebgeweben aufgebaut ist.
- 20 9. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilelektroden (T_1 , T_2 , T_3) zumindest teilweise aus elektrisch leitendem porösen Material bestehen.
- 25 10. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilelektroden (T_1 , T_2 , T_3) zumindest teilweise aus Schüttelektroden, Festbettelektroden oder Wirbelbettelektroden ausgebildet sind.
- 30 11. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilelektroden (T_1 , T_2 , T_3) an ihrer Oberfläche mit einem Gitter aus elektrisch isolierendem Material, vorzugsweise einem Kunststoffdrahtgitter, versehen sind.

12. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrolytdurchlässigen Teilelektroden (T_1 , T_2 , T_3) eine in Richtung der Verbindungslinie Teilelektrode-Gegenelektrode gemessene Dicke von mehr als 1 mm, vorzugsweise mehr 5 mm aufweist.
13. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke (d) der Teilelektroden (T_1 , T_2 , T_3) so bemessen ist, daß die Potentialdifferenz zwischen Teilelektrode und angrenzendem Elektrolyt sowohl an der der Gegenelektrode zugewandten Vorderseite der Teilelektrode als auch an der der Gegenelektrode abgewandten Hinterseite der Teilelektrode im selben vorgebbaren Potentialdifferenzbereich (zwischen V_1 und V_2) liegt.
14. Elektrolysezelle nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von Eisen(III)-Triethanolamin-Komplexen 6 g/l ($1.18 \cdot 10^{-2}$ mol/l) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 34 g/l (0.22 mol/l) Triethanolamin, 20 g/l (0.5 mol/l) Natronlauge als Elektrolyt die Breite (A) des vorgebbaren Potentialdifferenzbereiches 150 mV beträgt.
15. Elektrolysezelle nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von 3 g/l ($5.09 \cdot 10^{-3}$ mol/l) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 25 g/l (0.153 mol/l) Bicin (N,N-bis(2-hydroxyethyl)glycin), 20 g/l (0.5 mol/l) Natronlauge als Elektrolyt die Breite des vorgebbaren Potentialdifferenzbereiches 250 mV beträgt.
16. Elektrolysezelle nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß bei Anwendung eines Verfahrens zur Reduktion von dispergiertem Indigofarbstoff die Breite des vorgebbaren Potentialdifferenzbereiches innerhalb einer Teilelektrode bei Verwendung von Eisen(III)triethanolaminkomplexen (6 g/l ($1.18 \cdot 10^{-2}$ mol/l) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 34 g/l (0.22 mol/l)

Triethanolamin, 20 g/l (0.5 mol/l) Natronlauge als Elektrolyt 350 mV beträgt.

- 5 17. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der vorgebbare Potentialdifferenzbereich zwischen einem unteren Potentialdifferenzwert (V_1) (gemessen zwischen Teilelektrode und angrenzendem Elektrolyt) und einem oberen Potentialdifferenzwert (V_2) (gemessen zwischen Teilelektrode und angrenzendem Elektrolyt) liegt, wobei der obere Potentialdifferenzwert (V_2) dadurch bestimmt ist, daß bei diesem gerade noch keine Nebenreaktionen (insbesondere Wasserstoffentwicklung) einsetzen, und der untere Potentialdifferenzwert (V_1) dadurch bestimmt ist, daß erst ab diesem die gewünschte Reaktion diffusionskontrolliert abläuft.
- 10 18. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke (d) der Teilelektroden (T_1 , T_2 , T_3) so bemessen ist, daß der Spannungsabfall im Elektrolyten über die Dicke der jeweiligen Teilelektrode zwischen 50 % und 100 %, vorzugsweise zwischen 60 % und 90% der Breite des vorgebbaren Potentialdifferenzbereiches (A) beträgt.
- 15 19. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilelektroden (T_1 - T_4) einer Elektrolysezelle unterschiedliche Dicke (d_1 bis d_4) aufweisen.
- 20 20. Elektrolysezelle nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke (d_1 - d_4) der Teilelektroden (T_1 - T_4) mit zunehmender Entfernung von der Gegenelektrode steigt.
- 25 21. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die mit dem Elektrolyten in Kon-
- 30
- 35

takt stehende, effektive Teilelektrodenoberfläche mindestens fünfmal, vorzugsweise mindestens zehnmal größer ist als die Ansichtsfläche (F) auf die Teilelektrode.

- 5 22. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die effektive Teilelektrodenoberfläche geteilt durch das Volumen mindestens 100 dm^{-1} beträgt.
- 10 23. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß eine Pumpeinrichtung (14) zum Umwälzen des flüssigen Elektrolyten vorgesehen ist.
- 15 24. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß zur geteilten Stromversorgung der einzelnen Teilelektroden (T_1 , T_2 , T_3) getrennte Stromversorgungseinheiten vorgesehen sind (Fig. 7).
- 20 25. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung unterschiedlicher Potentiallagen die Teilelektroden in den Anschlußleitungen zu den Teilelektroden (T_1 , T_2 , T_3) Vorschaltwiderstände angeordnet sind (Fig. 8).
- 25 26. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß für alle Teilelektroden (T_1 , T_2 , T_3) eine gemeinsame Stromversorgungseinheit vorgesehen ist, wobei zwischen dieser und den einzelnen Elektroden regelbare Unterverteiler angeordnet sind (Fig. 9).
- 30 27. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß für alle Teilelektroden eine gemeinsame Spannungsquelle vorgesehen ist und zwischen dieser und den Teilelektroden verschiedene Zusatzspannungsquellen eingebaut sind (Fig. 10).
- 35

28. Verwendung einer Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 27 zur Herstellung von Eisen(II)-Komplexen.
- 5 29. Verwendung einer Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 27 zur indirekten elektrochemischen Reduktion von dispergierten oder gelösten Farbstoffen.
- 10 30. Verwendung einer Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 27 zur Abscheidung von Materialien, insbesondere Schwermetallen aus vorzugsweise wäßrigen Lösungen, wobei die Teilelektroden vorzugsweise aus einem anderen Material bestehen als das aus der Lösung abzuscheidende Material.
- 15 31. Verwendung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß das Reinigen der Teilelektroden durch chemisches Ablösen oder durch Umpolen der Teil- und Gegenelektroden erfolgt.
- 20 32. Verwendung einer Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 27 zur elektrochemischen Entfärbung von Abwässern.
- 25 33. Verwendung einer Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 27 zur Durchführung von Reduktions- und/oder Oxidationsreaktionen, bei denen die Reaktionspartner im gelösten System verbleiben.

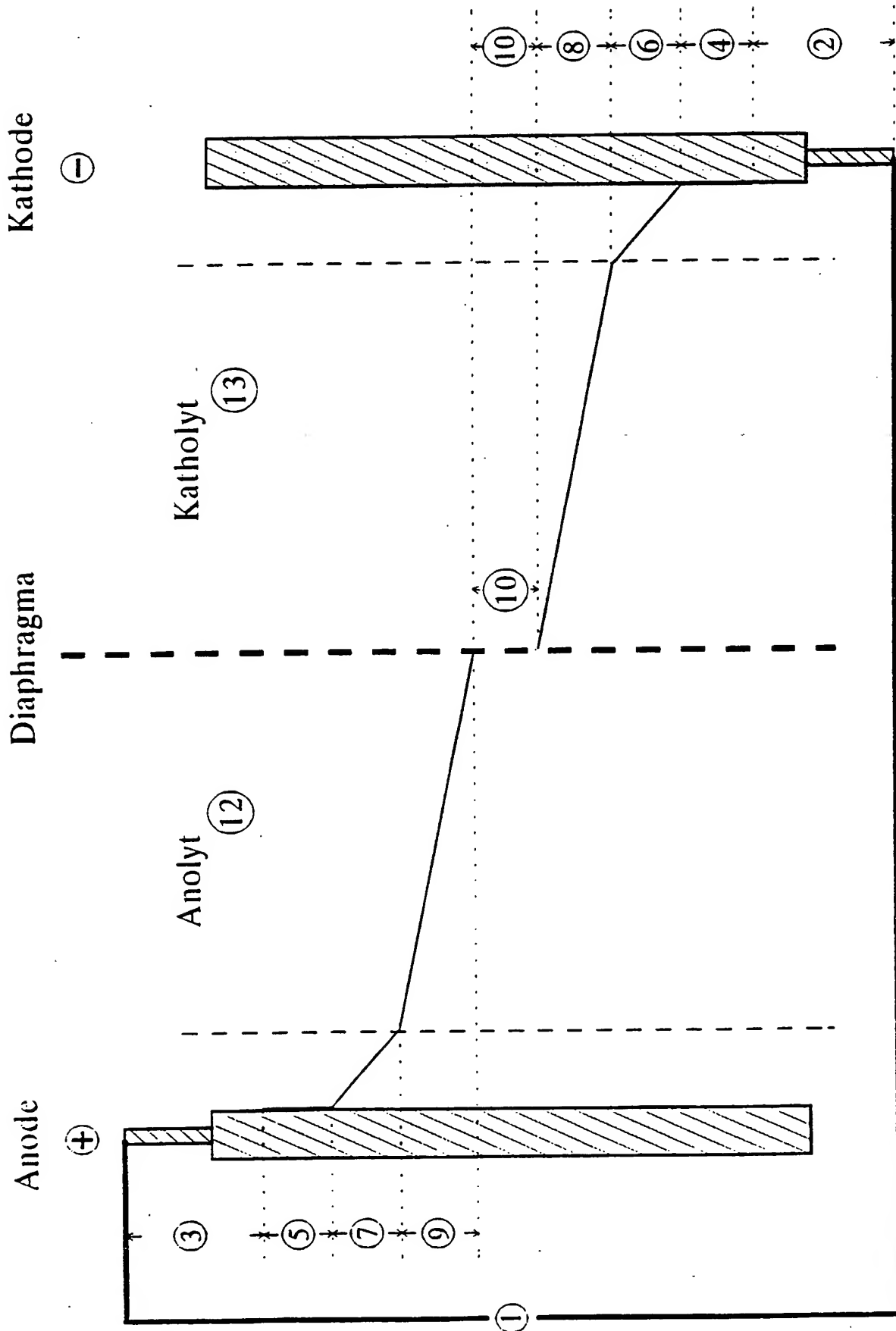


Fig. 1

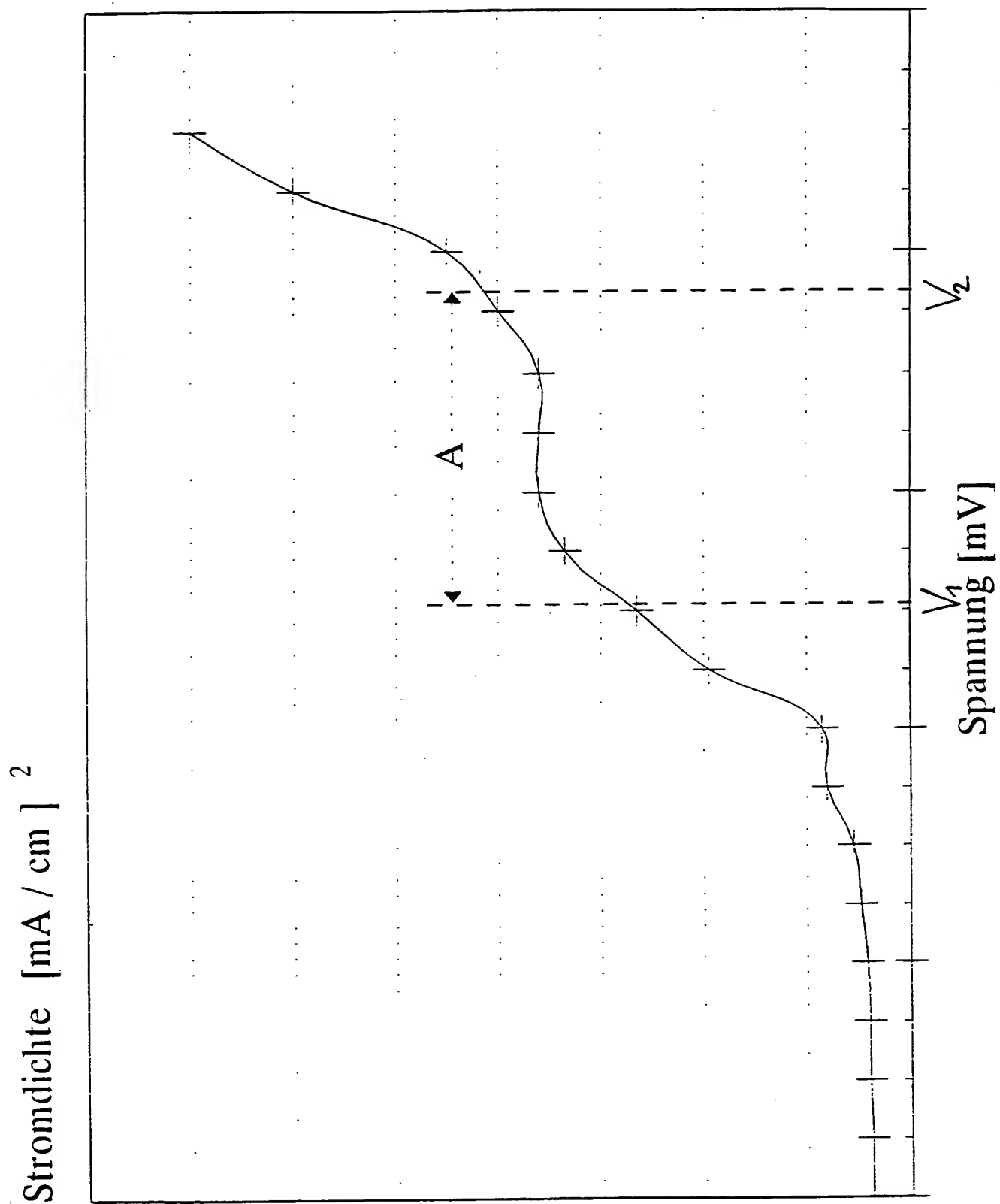


Fig. 2

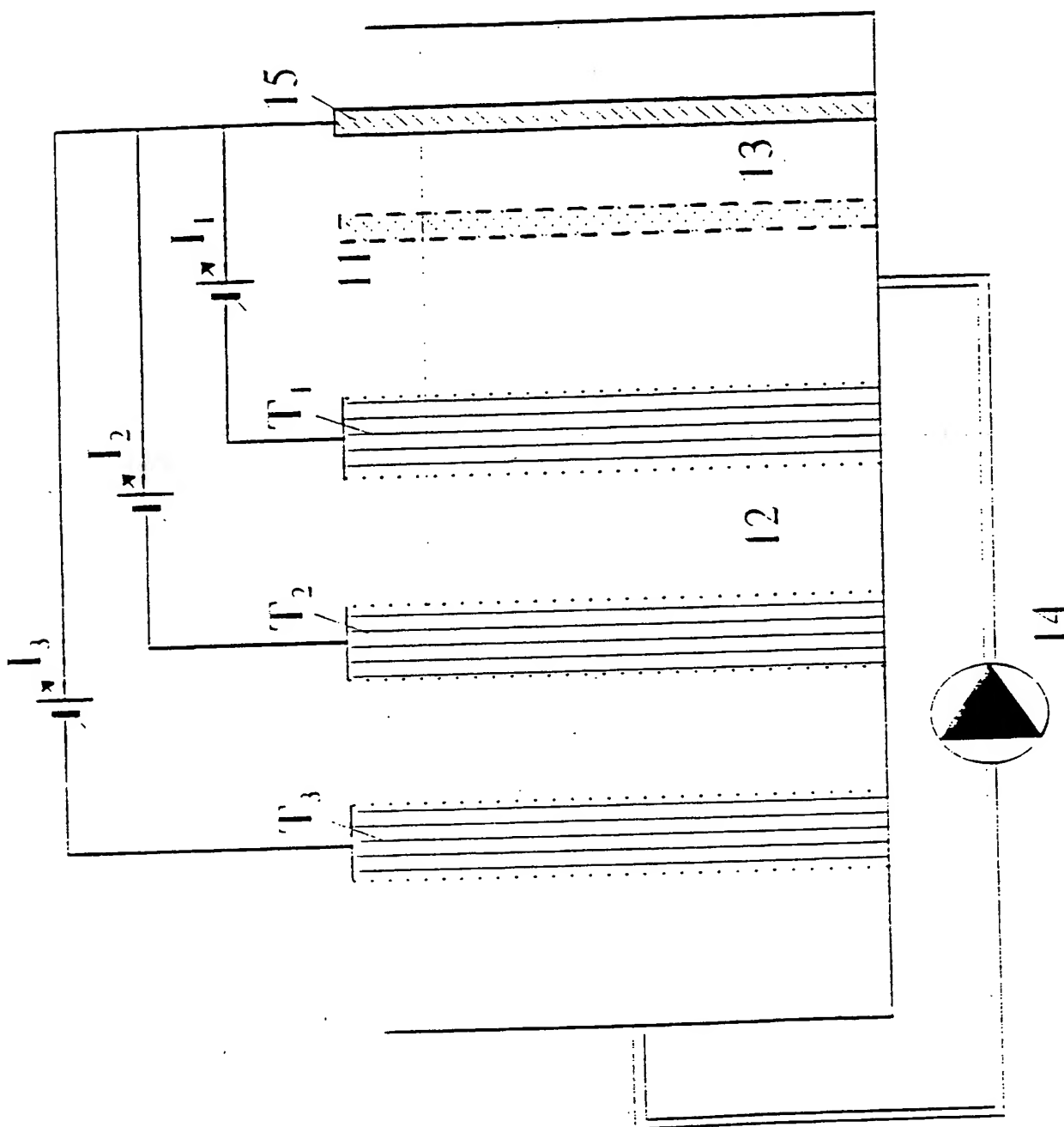


Fig. 3

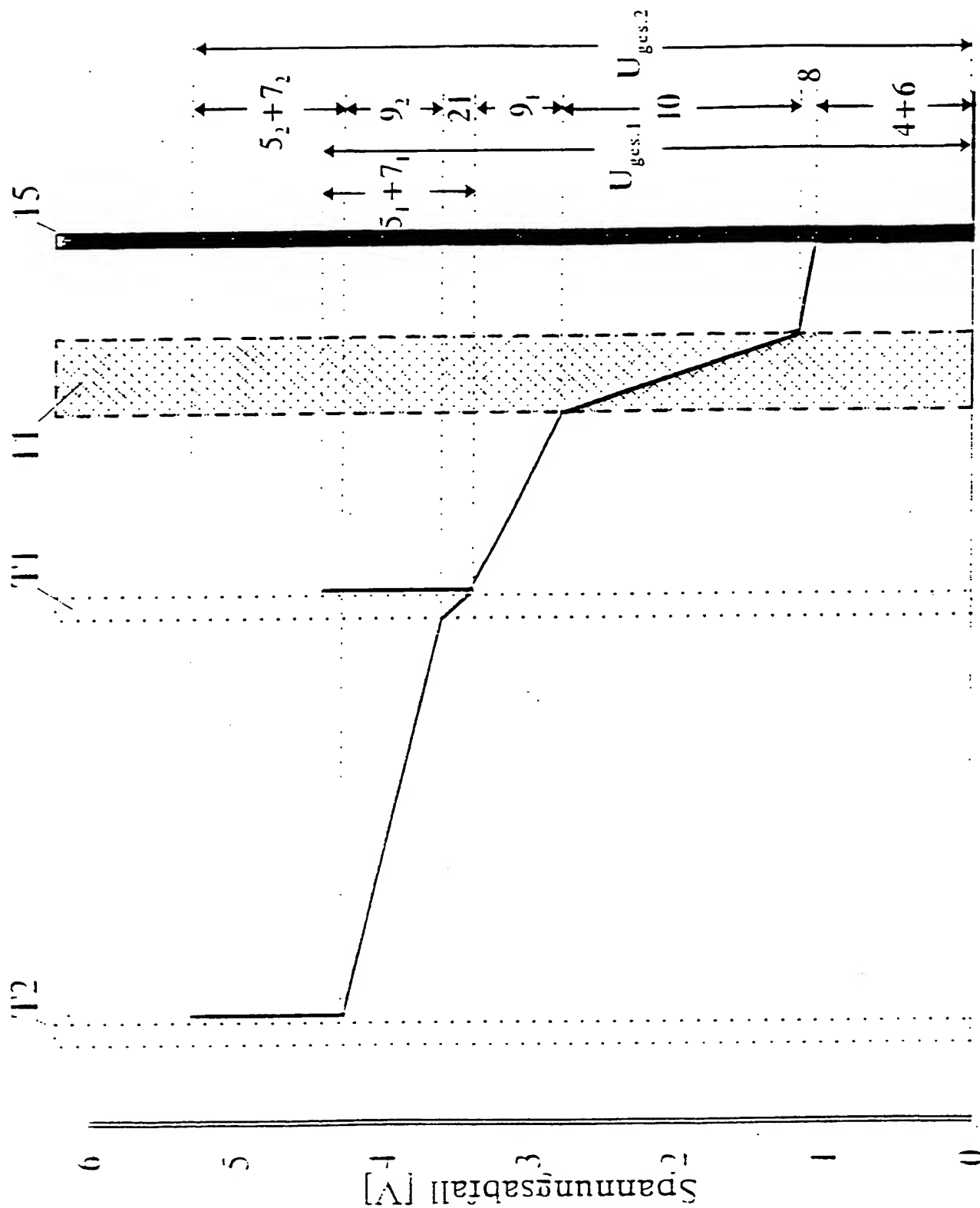


Fig. 4

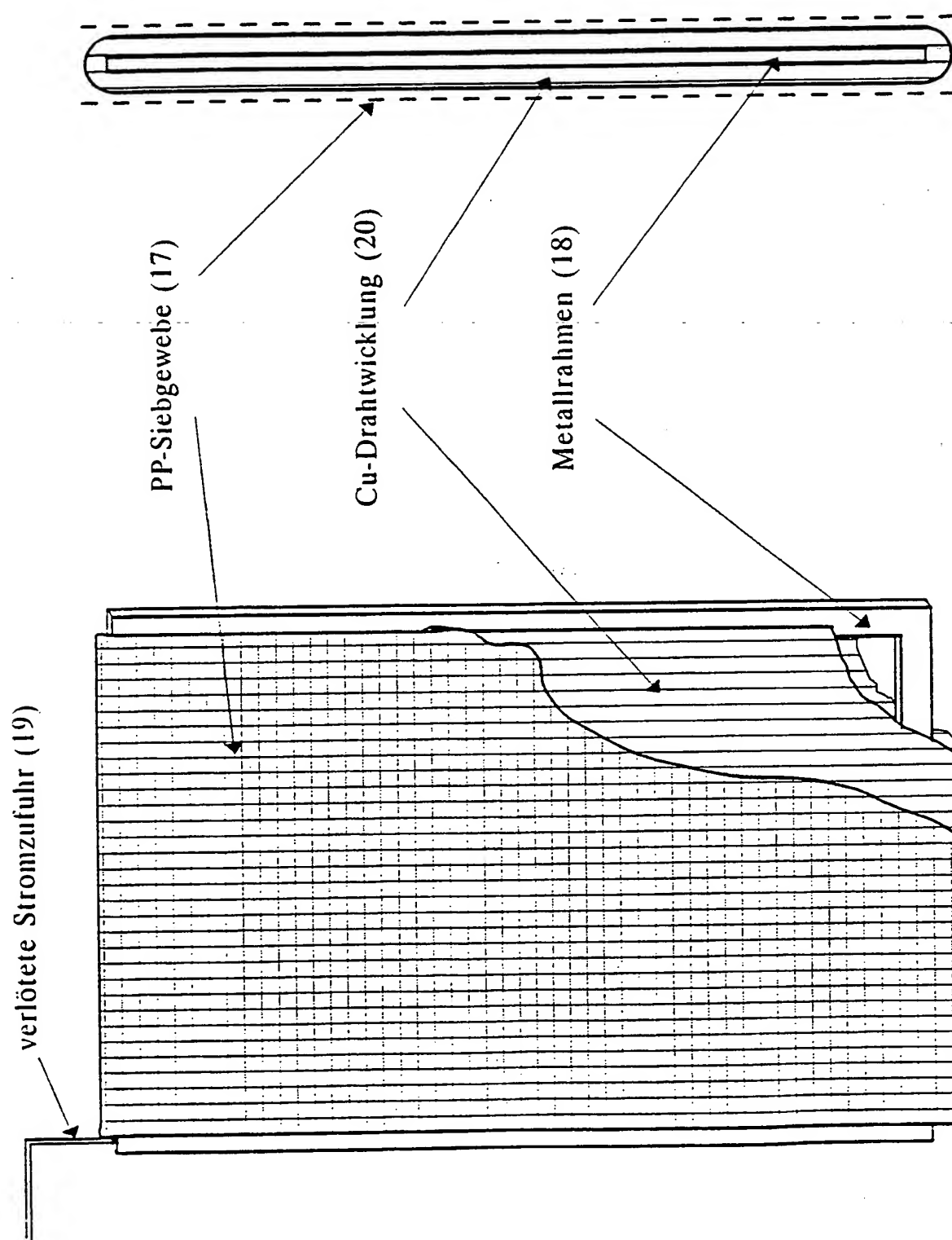


Fig. 6

Fig. 5

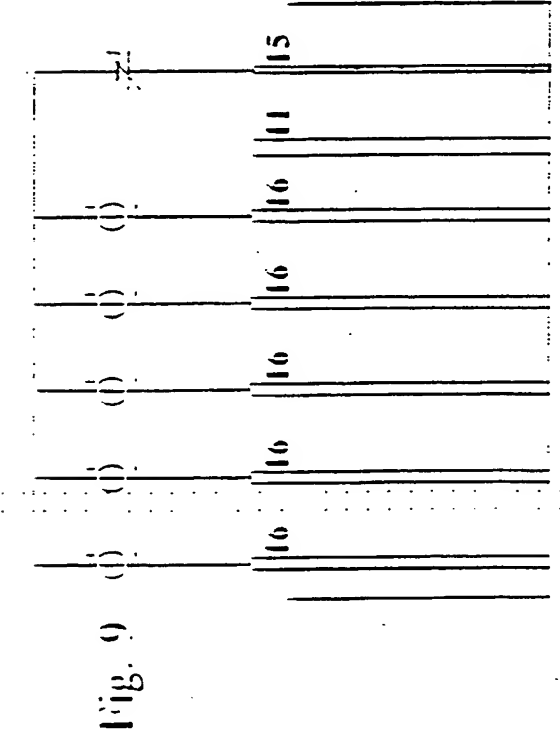
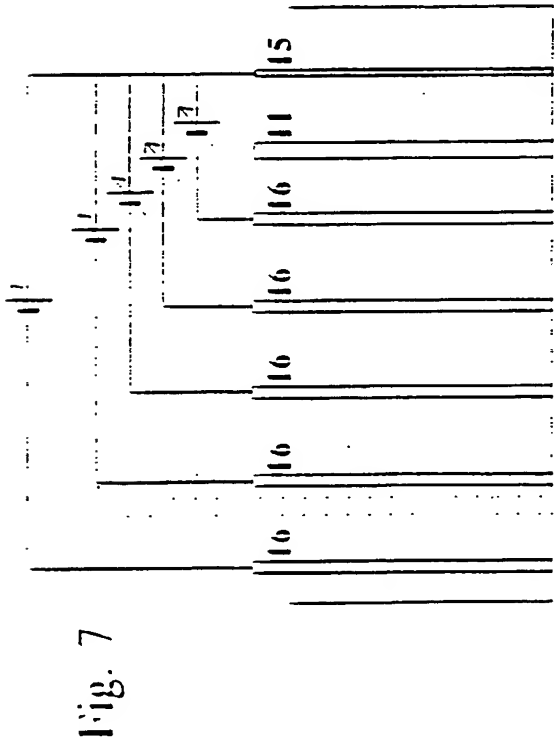
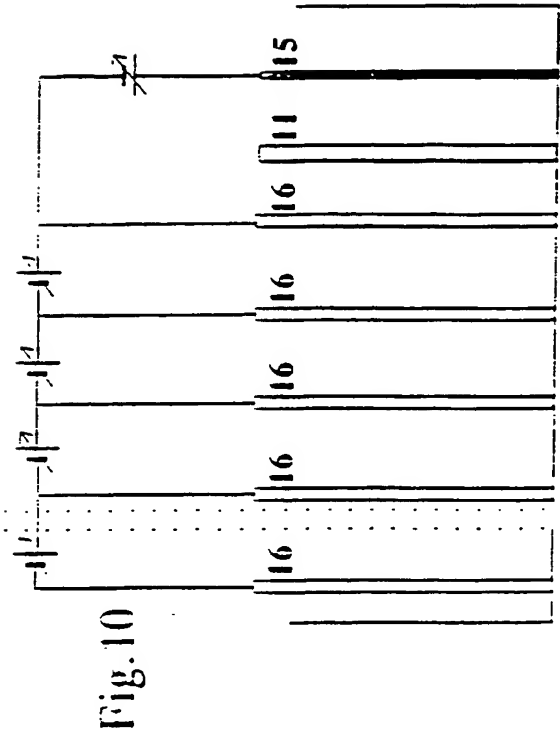
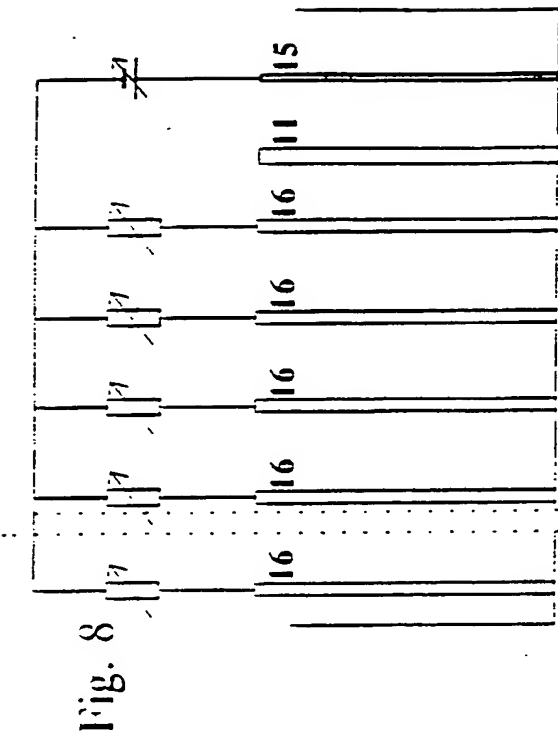


Fig. 11

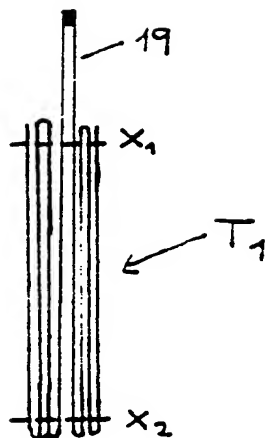


Fig. 12

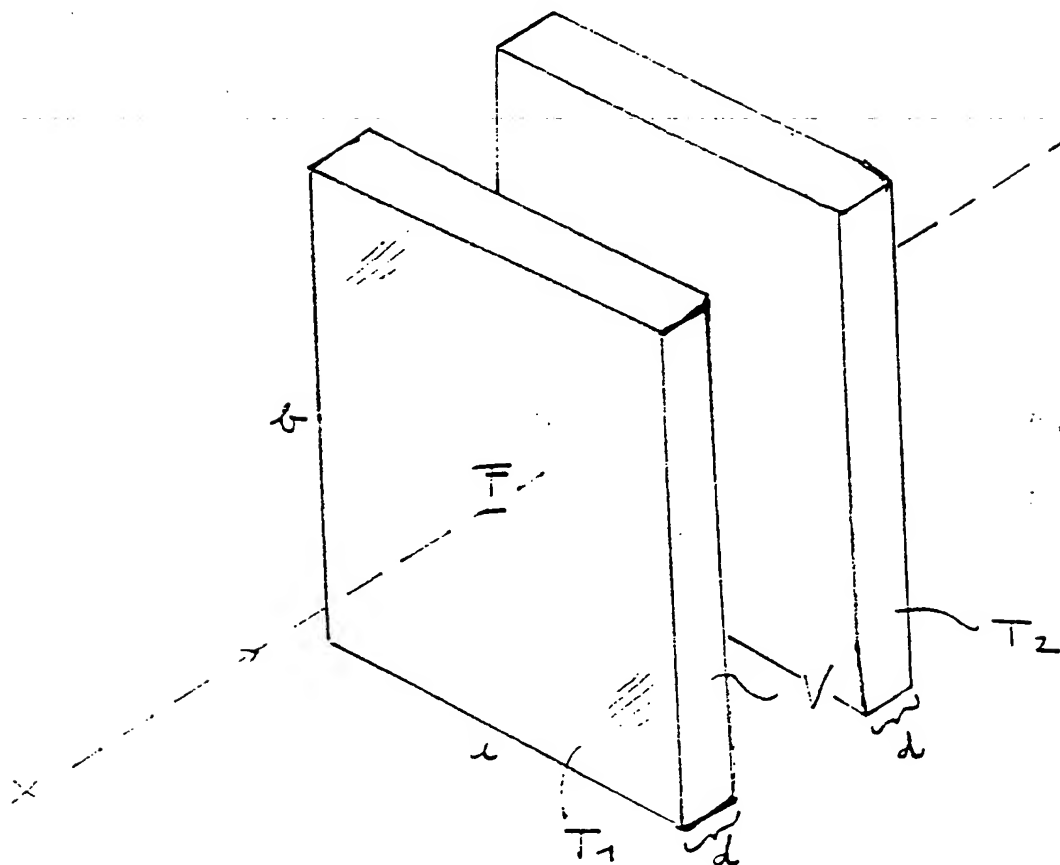
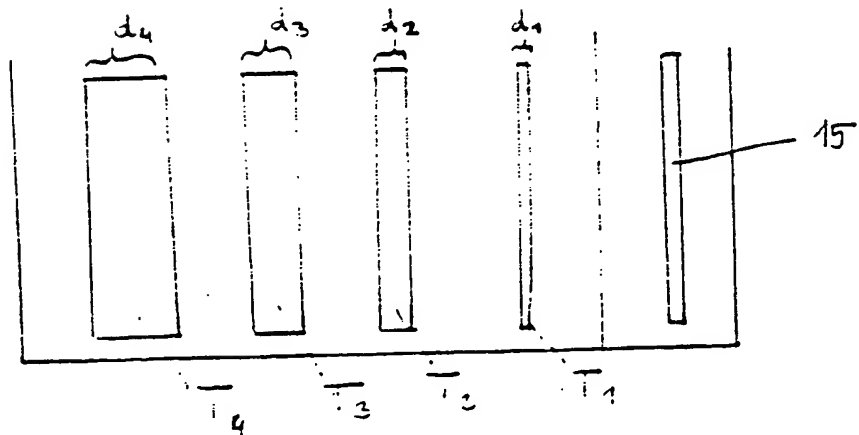


Fig. 13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/AT 94/00125

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C25B15/00 C25B9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | US,A,3 600 286 (SABINS) 17 August 1971 see claim 1 --- | 1 |
| A | US,A,4 619 749 (NUSBAUM) 28 October 1986 see claim 1 --- | 1 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 25 (C-1017) 18 January 1993 & JP,A,04 247 892 (JAPAN ATOM ENERGY RES INST) 3 September 1992 see abstract ----- | 1 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 December 1994

Date of mailing of the international search report

28. 12. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaspers, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

US/AT 94/00125

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US-A-3600286 | 17-08-71 | NONE | |
| US-A-4619749 | 28-10-86 | US-A- 4728407 | 01-03-88 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. nationales Aktenzeichen

PCT/AT 94/00125

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C25B15/00 C25B9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C25B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | US,A,3 600 286 (SABINS) 17. August 1971 siehe Anspruch 1 --- | 1 |
| A | US,A,4 619 749 (NUSBAUM) 28. Oktober 1986 siehe Anspruch 1 --- | 1 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 25 (C-1017) 18. Januar 1993 & JP,A,04 247 892 (JAPAN ATOM ENERGY RES INST) 3. September 1992 siehe Zusammenfassung ----- | 1 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Dezember 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28. 12. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kaspers, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 94/00125

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US-A-3600286 | 17-08-71 | KEINE | |
| US-A-4619749 | 28-10-86 | US-A- 4728407 | 01-03-88 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)